

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

MARTIN ANGELOTT
PRIMARY EXAMINER
GROUP 1

<p>(5) 出願番号分類6 83/04, 85/00, 31/08, 69/00, C08K</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/14274</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月25日(25.03.99)</p>		
<table border="1"> <tr> <td data-bbox="127 355 738 1017"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04031</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月9日(09.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/248331 1997年9月12日(12.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)(JP/JP) 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中條善樹(CHUJO, Yoshiki)(JP/JP) 〒606-8261 京都府京都市左京区北白川西葛町2 Kyoto, (JP)</p> <p>中 建介(NAKA, Kensuke)(JP/JP) 〒606-8136 京都府京都市左京区一乗寺東浦町2-1 Kyoto, (JP)</p> <p>玉城 亮(TAMAKI, Ryo)(JP/JP) 〒606-8187 京都府京都市左京区一乗寺大原田町8-105 Kyoto, (JP)</p> </td> <td data-bbox="738 355 1350 1017"> <p>鎌田 豊(KAMADA, Yutaka)(JP/JP)</p> <p>中村正吉(NAKAMURA, Shoukichi)(JP/JP)</p> <p>松尾 孝(MATSUO, Takashi)(JP/JP)</p> <p>〒660-0842 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04031</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月9日(09.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/248331 1997年9月12日(12.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)(JP/JP) 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中條善樹(CHUJO, Yoshiki)(JP/JP) 〒606-8261 京都府京都市左京区北白川西葛町2 Kyoto, (JP)</p> <p>中 建介(NAKA, Kensuke)(JP/JP) 〒606-8136 京都府京都市左京区一乗寺東浦町2-1 Kyoto, (JP)</p> <p>玉城 亮(TAMAKI, Ryo)(JP/JP) 〒606-8187 京都府京都市左京区一乗寺大原田町8-105 Kyoto, (JP)</p>	<p>鎌田 豊(KAMADA, Yutaka)(JP/JP)</p> <p>中村正吉(NAKAMURA, Shoukichi)(JP/JP)</p> <p>松尾 孝(MATSUO, Takashi)(JP/JP)</p> <p>〒660-0842 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04031</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月9日(09.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/248331 1997年9月12日(12.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)(JP/JP) 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中條善樹(CHUJO, Yoshiki)(JP/JP) 〒606-8261 京都府京都市左京区北白川西葛町2 Kyoto, (JP)</p> <p>中 建介(NAKA, Kensuke)(JP/JP) 〒606-8136 京都府京都市左京区一乗寺東浦町2-1 Kyoto, (JP)</p> <p>玉城 亮(TAMAKI, Ryo)(JP/JP) 〒606-8187 京都府京都市左京区一乗寺大原田町8-105 Kyoto, (JP)</p>	<p>鎌田 豊(KAMADA, Yutaka)(JP/JP)</p> <p>中村正吉(NAKAMURA, Shoukichi)(JP/JP)</p> <p>松尾 孝(MATSUO, Takashi)(JP/JP)</p> <p>〒660-0842 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
<p>(54) Title: ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE TRANSPARENT HOMOGENEOUS BODY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 有機無機複合透明均質体およびその製法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An organic/inorganic composite transparent homogeneous body comprising: (a) an aromatic compound selected from the group consisting of diallyl phthalate monomer, diallyl phthalate polymers and polycarbonates, and (b) a metal oxide polymer having an aromatic ring bonded to the metal atom directly or <i>via</i> a divalent organic group, wherein the organic to inorganic ratio can be controlled as desired in a wide range.</p>				

(57)要約

(a) ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーおよびポリカーボネートからなる群から選択された芳香環含有有機化合物、および

(b) 金属原子に直接結合または二価の有機基を介して結合した芳香環を有する金属酸化物ポリマー

からなる有機無機複合透明均質体は、有機無機組成比を任意にかつ広範囲に制御可能な均質透明な有機無機複合体である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明 細 書

有機無機複合透明均質体およびその製法

発明の分野

本発明は、有機無機複合透明均質体およびその製法に関し、さらに詳しくはジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーおよびポリカーボネートからなる群から選択された芳香環含有有機化合物と特定の金属酸化物ポリマーとで形成された均質で透明な新規複合体およびその製法に関する。

関連技術

従来、有機ポリマーに各種の無機物質を配合した複合体は広範囲に渡って提案されている。しかしこれらのほとんどはかなり均一に混合された場合であってもミクロで見ると不均一であり、その結果不透明なものであった。また、シリカオルガノゾルなどを用いて、有機ポリマー溶液との混合を行っても、比較的短時間で相分離が生起してしまい、透明な均質複合体を得ることは困難であった。

これに対して、近年、金属アルコキシドを有機ポリマー溶液中でゾルーゲル法等を用いて加水分解脱水縮合反応を行い、透明な均質複合体を得る努力がなされているが、その原料である有機モノマー若しくはポリマーと金属アルコキシドとの相溶性の悪さから反応初期若しくは途中から相分離による白濁等が生じ、透明均質体中の有機成分と無機成分の組成比を任意にしかも広範囲に制御することができず、よって大部分を占める有機成分に対して少量の無機成分またはこの逆の組み合わせに限り実現されているのが現状である。

発明の要旨

本発明の目的は、従来の有機無機複合体の難点を解消し、ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマー、またはポリカーボネートを有機成分とする、これまでになかった有機成分/無機成分組成比を任意にかつ広範囲に制御可能な均質透明な有機無機複合体を提供することにある。

本発明者らの研究によれば、次のような新規な知見が得られた。すなわち、芳香環含有有機化合物（すなわち、ジアリルフタレートの如き分子内にフェニル基等の芳香環を1つ以上有するジアリルエステルのモノマー若しくはポリマーまたは分子内にフェニル基等の芳香環を1つ以上有するポリカーボネート）は、フェ

ニル基等の芳香環を有するシリカの如き無機金属酸化物との親和性に優れ、フェニル基含有シリカオルガノゾル等と任意の割合で均一に混合することができる。

例えば、フェニルアルコキシシランを加水分解、縮合させてゲル化させるいわゆるゾルーゲル反応を、芳香環含有有機化合物溶液中で行うことにより、生成したフェニル基含有シリカゲルと芳香環含有有機化合物が均一に分散した透明な複合体が得られる。また、このようにして得られる複合体においては、相分離を生起せず、その結果、均質で透明な複合体になっている。

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、(a) ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーおよびポリカーボネートからなる群から選択された芳香環含有有機化合物、および

(b) 金属原子に直接結合または二価の有機基を介して結合した芳香環を有する金属酸化物ポリマー

からなる有機無機複合透明均質体を新規に提供するものである。

本発明においては、金属酸化物ポリマーが三次元微細ネットワークを形成し、芳香環含有有機化合物が三次元ネットワークと均一に分散し、金属酸化物ポリマーと芳香環含有有機化合物が一体化していると考えられる。

発明の詳細な説明

本発明で用いられるジアリルフタレートモノマーは、ジアリルオルソフタレートモノマー、ジアリルイソフタレートモノマー、ジアリルテレフタレートモノマーから選ばれる少なくとも一種類であってよい。

ジアリルフタレート系ポリマーは、オルソ、イソ、テレのジアリルフタレートモノマーから選ばれた少なくとも一種の単量体を重合してなる単独重合体、ジアリルフタレートモノマーおよび共単量体からなる共重合体、あるいは単独重合体または共重合体の混合物であってよい。ジアリルフタレート系ポリマーは、軟化温度が50～110℃、ウイス(Wijs)法測定によるヨウ素価が50～95、メチルエチルケトン50重量%溶液粘度(30℃)が50～300センチポイズおよびGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)法で測定したポリスチレン換算数平均分子量が1,000～30,000の後重合可能なプレポリマーであってよい。

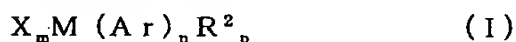
また、液状若しくは溶媒に可溶な芳香環を持ったポリカーボネートを用いることも可能である。ポリカーボネートとは芳香族ポリ炭酸エステル結合を分子主鎖にもった熱可塑性樹脂である。ポリカーボネートは、例えばビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール類とホスゲンとの反応であるいわゆるホスゲン法や、ジフェニルカーボネートなどの化合物との反応であるいわゆるエステル交換法で製造されたものであってよい。融点が220℃～240℃程度のポリカーボネートを使用してよい。

金属酸化物ポリマーは、その目的や、用途に応じて種々例示され得る。金属酸化物ポリマーは、金属原子に直接結合または二価の有機基を介して結合した芳香環を有し得る。金属酸化物ポリマーは、金属原子と酸素原子が結合して形成された繰り返し単位(—M—O—)を有する重合体である。金属酸化物ポリマーの分子量は、1000～1000000であってよい。

金属酸化物ポリマーにおいて、金属原子は単独で若しくはこれらの任意の組み合わせであってよい。金属酸化物ポリマーとしてシリカを使用してよい。

金属酸化物ポリマーを誘導する金属酸化物ポリマー前駆体は、金属原子、芳香環および加水分解性基を有する有機金属化合物であってよい。

有機金属化合物が、式：



[式中、Xは、一般式 R^1O (R^1 は一価の有機基)で表されるアルコキシ基またはハロゲン原子、

Arは、芳香環を有する基、

R^2 は一価の有機基、

Mは金属原子、

mおよびnは1以上の数、

pは0以上の数(ただし、 $m+n+p$ は金属原子Mの価数である。)である。]

で示される金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物であることが好ましい。

Arは、芳香環のみによって形成される基または芳香環と二価の有機基によって形成される基であってよい。芳香環と二価の有機基によって形成されるArは、 $-R^3-Ar^1$ で例示される。二価の有機基(すなわち、 R^3)は、アルキレン基、

アラルキレン基等を主骨格とし、ゾルーゲル反応系に影響を与えない限り、その内部に不飽和結合、エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、ペプチド結合もしくはカルボキシル基、アミノ基、ケトン基等を含んでいてもよい。二価の有機基を構成する炭素数は、1～10、好ましくは1～5である。Ar¹の例は、フェニル基またはナフタレン基などである。

R³の例としては、 $-\text{CH}_2-$ (アルキレン基)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ (エーテル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2-$ (エステル基)、 $-\text{CH}_3\text{N}-$ (アミノ基)、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ (飽和アルキレン基)、 $-\text{C}_2\text{H}_2-$ (不飽和アルキレン基)、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ (エーテル基)、 $-\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2-$ (エステル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}-$ (アミノ基)、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ (飽和アルキレン基)、 $-\text{C}_3\text{H}_4-$ (不飽和アルキレン基)、 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ (エーテル基)、 $-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-$ (エステル基)、 $-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}-$ (アミノ基)、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ (飽和アルキレン基)、 $-\text{C}_4\text{H}_6-$ (不飽和アルキレン基)、 $-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}-$ (エーテル基)、 $-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2-$ (エステル基)、 $-\text{C}_4\text{H}_9\text{N}-$ (アミノ基) が挙げられる。

Xは一般式R¹Oで表されるアルコキシル基またはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子であってよい。

R¹およびR²は、直鎖または分岐状の一価の有機基であってよい。一価の有機基は、アルキル基、アラルキル基等を主骨格とし、ゾルーゲル反応系に影響を与えない限り、その内部に不飽和結合、エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、ペプチド結合もしくはカルボキシル基、アミノ基、ケトン基等を含んでいてもよい。一価の有機基を構成する炭素数は、1～10、好ましくは1～5である。

R¹およびR²の具体例としては、 $-\text{CH}_3$ (飽和アルキル基)、 $-\text{CH}_3\text{O}$ (エーテル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (エステル基)、 $-\text{CH}_4\text{N}$ (アミノ基)、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (飽和アルキル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_3$ (不飽和アルキル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (エーテル基)、 $-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ (エステル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (アミノ基)、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (飽和アルキル基)、 $-\text{C}_3\text{H}_5$ (不飽和アルキル基)、 $-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ (エーテル基)、 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (エステル基)、 $-\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ (アミノ基)、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (飽和アルキル基)、 $-\text{C}_4\text{H}_7$ (不飽和アルキル基)、 $-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ (エーテル基)、

$-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ (エステル基)、 $-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$ (アミノ基) が挙げられる。

Mは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウムおよびスズなどである。

$m+n+p$ は、金属原子の価数であり、4価の金属の場合、 m 、 n 、 p の組み合わせとしては、

- (I) $m=3$ 、 $n=1$ 、 $p=0$
- (II) $m=2$ 、 $n=2$ 、 $p=0$
- (III) $m=2$ 、 $n=1$ 、 $p=1$
- (IV) $m=1$ 、 $n=3$ 、 $p=0$
- (V) $m=1$ 、 $n=2$ 、 $p=1$
- (VI) $m=1$ 、 $n=1$ 、 $p=2$

が挙げられる。

アルミニウムの場合、 $m+n+p=3$ であり、 m 、 n 、 p の組み合わせとしては、

- (I) $m=2$ 、 $n=1$ 、 $p=0$
- (II) $m=1$ 、 $n=2$ 、 $p=0$
- (III) $m=1$ 、 $n=1$ 、 $p=1$

が挙げられる。

Xがアルコキシル基、Arがフェニル基、Mがケイ素、 $m+n+p$ が4であるフェニルアルコキシシラン；およびXが塩素、Arがフェニル基、Mがゲルマニウム、 $m+n+p=4$ であるジフェニルジクロロゲルマンが好ましい。

金属アルコキシドの具体例を、以下に示す(Mは金属原子、Phはフェニル基を意味する)。

4価の金属原子(すなわち、Si、Ti、ZrおよびGe)を有する金属アルコキシドの具体例としては、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OPh})$ 、
 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{M}(\text{C}_3\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{CH}_4\text{NO})_2\text{MPh}_2$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_3\text{NPh})_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8\text{Ph})_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Ph})_2$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NPh})(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$

$_2M(C_4H_6O_2Ph)(C_3H_5)$ 、 $(C_2H_3O)_2M(C_2H_4Ph)(C_2H_5O)$ 、 $(C_3H_8NO)_2M(CH_2Ph)(CH_4N)$ 、 $(C_4H_9O)_2MPPh(CH_3)$ 、 $(CH_4NO)_2MPPh(C_2H_5)$ 、 $(C_2H_5O)_2M(CH_2Ph)(C_3H_7O)$ 、 $(C_3H_5O)_2M(C_2H_2Ph)(C_5H_9O_2)$ 、 $(C_4H_{10}NO)_2MPPh(C_4H_{10}N)$ 、 $(CH_3O)_2M(C_2H_2OPh)(C_3H_7)$ 、 $(C_2H_5O)_2M(C_5H_8O_2Ph)(C_4H_9)$ 、 $(C_2H_3O)_2MPPh(C_3H_8N)$ 、 $(C_3H_8NO)_2M(C_2H_4Ph)(C_2H_5)$ 、 $(C_4H_9O)_2MPPh(C_2H_3O_2)$ 、 $(CH_4NO)_2MPPh(C_3H_7)$ 、 $(C_2H_5O)_2M(CH_3NPPh)(C_3H_5O_2)$ 、 $(C_3H_5O)_2M(C_4H_8Ph)(C_2H_3)$ 、 $(C_4H_{10}NO)_2M(C_2H_2O_2Ph)(CH_3)$ が挙げられる。

好ましくは、 $(CH_3O)_3MPPh$ 、 $(C_2H_5O)_3MPPh$ 、 $(C_3H_7O)_3MPPh$ 、 $(C_4H_9O)_3MPPh$ 、 $(CH_3O)_2MPPh_2$ 、 $(C_2H_5O)_2MPPh_2$ 、 $(C_3H_7O)_2MPPh_2$ 、 $(C_4H_9O)_2MPPh_2$ が挙げられる。

アルミニウムアルコキシドの具体例としては、

$(CH_3O)_2AlPh$ 、 $(C_2H_5O)_2Al(CH_2Ph)$ 、 $(C_2H_3O)_2Al(C_2H_4OPh)$ 、 $(C_3H_8NO)_2AlPh$ 、 $(C_4H_9O)_2Al(C_3H_4Ph)$ 、 $(CH_4NO)AlPh_2$ 、 $(C_2H_5O)Al(CH_3NPPh)_2$ 、 $(C_3H_5O)Al(C_4H_8Ph)_2$ 、 $(C_4H_{10}NO)Al(C_2H_2O_2Ph)_2$ 、 $(CH_3O)Al(C_4H_9NPPh)(C_4H_9)$ 、 $(C_2H_5O)Al(C_4H_6O_2Ph)(C_3H_5)$ 、 $(C_2H_3O)Al(C_2H_4Ph)(C_2H_5O)$ 、 $(C_3H_8NO)Al(CH_2Ph)(CH_4N)$ 、 $(C_4H_9O)AlPh(CH_3)$ 、 $(CH_4NO)AlPh(C_2H_5)$ 、 $(C_2H_5O)Al(CH_2Ph)(C_3H_7O)$ 、 $(C_3H_5O)Al(C_2H_2Ph)(C_5H_9O_2)$ 、 $(C_4H_{10}NO)AlPh(C_4H_{10}N)$ 、 $(CH_3O)Al(CH_2OPh)(C_3H_7)$ 、 $(C_2H_5O)Al(C_5H_8O_2Ph)(C_4H_9)$ 、 $(C_2H_3O)AlPh(C_3H_8N)$ 、 $(C_3H_8NO)Al(C_2H_4Ph)(C_2H_5)$ 、 $(C_4H_9O)AlPh(C_2H_3O_2)$ 、 $(CH_4NO)AlPh(C_3H_7)$ 、 $(C_2H_5O)Al(CH_3NPPh)(C_3H_5O_2)$ 、 $(C_3H_5O)Al(C_4H_8Ph)(C_2H_3)$ 、 $(C_4H_{10}NO)Al(C_2H_2O_2Ph)(CH_3)$ が挙げられる。

好ましくは、 $(CH_3O)_2AlPh$ 、 $(C_2H_5O)_2AlPh$ 、 $(C_3H_7O)_2AlPh$ 、 $(C_4H_9O)_2AlPh$ 、 $(CH_3O)AlPh_2$ 、 $(C_2H_5O)AlPh_2$ 、

$(C_3H_7O)AlPh_2$ 、 $(C_4H_9O)AlPh_2$ が挙げられる。

また、金属ハロゲン化物の具体例としては、

F_2MPh_2 、 $F_2M(CH_2Ph)_2$ 、 F_3MPh 、 $F_3M(C_2H_4OPh)$ 、 Cl_2MPh_2 、 $Cl_3M(CH_2Ph)$ 、 Cl_3MPh 、 $Cl_3M(C_2H_4OPh)$ 、 Br_2MPh_2 、 $Br_2M(CH_2Ph)_2$ 、 Br_3MPh 、 $Br_3M(C_2H_4OPh)$ 、 I_2MPh_2 、 $I_2M(CH_2Ph)_2$ 、 I_3MPh 、 $I_3M(C_2H_4OPh)$ 、 F_2AlPh 、 $F_2Al(CH_2Ph)$ 、 $F_2Al(C_2H_4OPh)$ 、 Cl_2AlPh 、 $Cl_2Al(CH_2Ph)$ 、 $Cl_2Al(C_2H_4OPh)$ 、 Br_2AlPh 、 $Br_2Al(CH_2Ph)$ 、 $Br_2Al(C_2H_4OPh)$ 、 I_2AlPh 、 $I_2Al(CH_2Ph)$ 、 $I_2Al(C_2H_4OPh)$ が挙げられる。ここでMはSi、Ti、Zr、GeおよびSn、Phはフェニル基を意味する。

好ましくは、 F_2MPh_2 、 Cl_2MPh_2 、 Br_2MPh_2 、 I_2MPh_2 、 F_3MPh 、 Cl_3MPh 、 Br_3MPh 、 I_3MPh が挙げられる。

金属酸化物ポリマーは、フェニルトリメトキシシラン $PhSi(OMe)_3$ （式中、Phはフェニル基、Meはメチル基である。）、フェニルトリエトキシシラン $PhSi(OEt)_3$ （式中、Phはフェニル基、Etはエチル基である。）、ジフェニルジクロロゲルマン Ph_2GeCl_2 （式中、Phはフェニル基である。）から誘導されたものであることが好ましい。

また、上記例示の金属アルコキシドの部分加水分解物、およびその2量体、3量体程度の初期縮合物も本発明で用いる金属アルコキシドに含まれる。

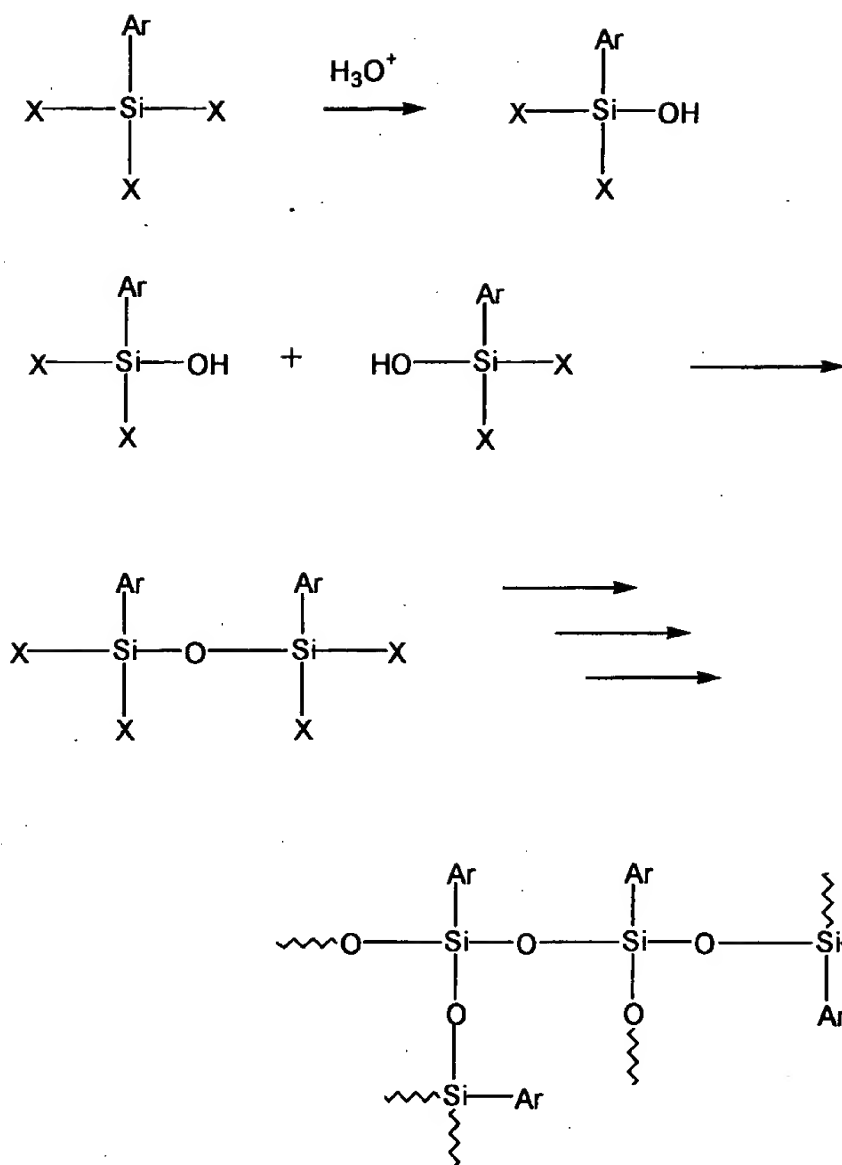
本発明においては、金属酸化物ポリマーは、三次元微細ネットワーク構造体を形成する。このネットワーク構造体は三次元の架橋構造体であっても、直鎖が単に三次元に絡み合っている構造体であってもかまわない。またこの中間の構造体であってもかまわない。金属酸化物ポリマーが形成する三次元微細ネットワーク構造体と、芳香環含有有機化合物とが均一に分散している。

芳香環含有有機化合物と金属酸化物ポリマーの割合は、広範囲から選定され得る。通常は、芳香環含有有機化合物100重量部に対して、金属酸化物ポリマー5～2000重量部、例えば25～400重量部、特に40～250重量部が採用される。

本発明の有機無機複合透明均質体の製法は、特に限定されず、種々の手順や条件が広範囲にわたって採用され得る。

例えば、芳香環含有有機化合物の存在下で、金属酸化物ポリマー前駆体（例えば、有機金属化合物）を重合し、金属酸化物ポリマー前駆体を金属酸化物ポリマーに転化することからなる有機無機複合透明均質体の製法が挙げられる。有機金属化合物の重合は、加水分解性基の加水分解反応、続いての脱水縮合による金属酸化物ポリマーの三次元微細ネットワーク構造体の形成を意味する。金属酸化物ポリマー前駆体の重合を、ゾルーゲル法で行ってよい。

金属、芳香環および加水分解性基を有する有機金属化合物のゾルーゲル反応の例として、式 (I) においてMがケイ素、mが3、nが1、pが0である場合を以下に示す。最終的に、金属酸化物ポリマーが形成されている。



有機無機複合透明均質体の合成は、金属酸化物ポリマー前駆体のゾル-ゲル反応に、芳香環含有有機化合物を共存させることで行える。芳香環含有有機化合物と金属酸化物ポリマー前駆体の組成比が広い範囲で有機無機複合透明均質体を得ることが可能となる。有機無機複合透明均質体において、金属酸化物ポリマー前駆体から得られる金属酸化物ポリマーの芳香環と芳香環含有有機化合物の芳香環

との間の $\pi-\pi$ 相互作用が、有機無機複合均質体の安定化に寄与しているものと考えられる。

金属酸化物ポリマー前駆体の重合反応は、従来のゾルーゲル法におけると同様の操作、条件の下に適宜実施可能であり、特に限定されない。

芳香環含有有機化合物がジアリルフタレート系ポリマーである場合のゾルーゲル反応を例示する。ジアリルフタレート系ポリマーおよび溶媒からなる溶液に、金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物と水（および、要すれば触媒）との溶液を加え、室温で1～100分攪拌させる。ジアリルフタレートモノマーを使用する場合には溶媒は無くても良い。

ジアリルフタレート系ポリマー用の溶媒としては、ジアリルフタレート系ポリマーを溶解させうる溶媒であればよく、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエンなどから選ばれる少なくとも一種類が用いられる。

触媒はなくても反応は進行するが、より円滑な反応のためには、酸または塩基を触媒として使用することが好ましい。酸としては、塩酸、リン酸、ギ酸など、塩基としては、アンモニアを用いることができる。金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物と水との反応により金属水酸化物が形成された後、反応の進行とともに縮合をし、ついにゲル化して金属酸化物ゲルとなる。この反応過程において、溶媒を除去すると、複合透明均質体を得られる。使用する芳香環含有有機化合物がジアリルフタレートモノマーに近い場合には、この複合体は透明液体としても取り出し得る。

芳香環含有有機化合物が有機ポリカーボネートである場合についても、液状の有機ポリカーボネートまたは有機ポリカーボネートの溶液を使用して、同様にゾルーゲル反応を行い得る。

ゾルーゲル反応において、金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物の量は制限を受けず任意の量を用いることができるが、好ましくは芳香環含有有機化合物100重量部に対して、金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物5～2000重量部程度、好ましくは25～400重量部、さらに好ましくは40～250重量部程度が適当である。触媒として使用する酸または塩基の量は、金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物1モルに対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルであ

ってよい。 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \text{ N}$ 、例えば 0.1 N の酸または塩基の水溶液を使用することによって、触媒および水の両方を使用することになる。水と金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物のモル比は $0.5 \sim 6$ である。ゾルーゲル反応の温度は、ジアリルフタレートモノマーを用いる場合は $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 120^\circ\text{C}$ であってよく、ジアリルフタレート系ポリマーを用いる場合は $20 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、ポリカーボネートを用いる場合は、 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 130^\circ\text{C}$ であってよい。ゾルーゲル反応の反応時間は、 $1 \sim 500$ 時間であってよい。

本発明においては、芳香環含有有機化合物は金属酸化物ポリマー前駆体と相溶性良好であり、また、上記加水分解縮合反応による生成ゲルが三次元微細なネットワークを形成し、芳香環含有有機化合物が該ネットワークに均一分散しているので、ゲル化の前でも後でも相分離が生起せず、組成物（組成物は、芳香環含有有機化合物と、金属酸化物ポリマー前駆体または金属酸化物ポリマーからなる。）は、均一透明状態を維持している。

本発明においては、組成物は、ゲル化の前ないし後に、繊維状、膜状などの所望形状に成形される。

ゲル化反応において溶媒が用いられた場合には、この溶媒を適宜の段階で除去することができる。たとえば成形後に溶媒の除去が可能であり、あるいはゲル化反応過程で溶媒の除去を行うこともできる。

複合体がコーティングである場合には、ゲル化前に基材上へ、芳香環含有有機化合物／金属酸化物ポリマー前駆体の組成物からなるコーティングを行い、金属酸化物ポリマー前駆体をゲル化反応し、芳香環含有有機化合物／金属酸化物ポリマー複合体の皮膜を形成することができる。ところで、ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーの場合には、分子内部にアリル基を有するので、系内にあらかじめラジカル開始剤等を導入しておくことで、硬化させることができる。また、硬化は熱硬化等の従来技術をそのまま使用できる。

また、複合体の形態としては、たとえば上記コーティングを始めとして、繊維、球、管、膜、板、棒、レンズなどが挙げられる。賦形方法は、目的とする成形体の形態に応じて、好適な方法が適宜選択され得るものであり、溶液を用いた流延

法や塗布法、繊維状や管状などへの押し出し成形法、膜状や板状などへのプレス成形法、管状や複雑形状などへの延伸成形法、レンズなどの各種形状への注型成形法などが採用され得る。

本発明の有機無機複合体は、ジアリルフタレート系ポリマーを使用した場合に、ラジカル開始剤共存下、粉末化すれば成形材料として利用できる。この場合、芳香環含有有機化合物と金属酸化物ポリマーの組成比は広範囲に自由に制御でき、しかも複合体にもかかわらず透明であるという優れた特質を有する。

本発明の複合体は、コーティング材料（例えば、金属またはレンズ用）に使用すれば表面硬度のアップおよび耐汚染性の改良、封止材料（例えば、電子部品または光学素子（例えば、LED）用）に使用すれば低応力性、低吸湿性、接着性の改良などを得ることができる。また、無機質特性が付与されているので、成形体としては、線膨張係数の低下、耐熱性の向上を得ることができる。

発明の好ましい態様

以下に実施例を比較例と対比して示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に制限されるものではない。以下において、特記しない限り、「%」は重量%を意味する。また、ジアリルフタレートプレポリマーおよびモノマーについては全てダイソー株式会社製を使用した。

実施例1および2

ジアリルオルソフタレートプレポリマー（商品名：ダイソーダップ、タイプA）（実施例1）またはジアリルイソフタレートプレポリマー（商品名：ダイソーイソダップ）（実施例2）5.5gをアセトン27.5mlに溶かし、そこに別途調製しておいたフェニルトリメトキシシラン4.5gに0.1N HCl水溶液0.41gを溶かしておいた溶液を混合し、20℃で1時間攪拌した。その溶液をオープンに入れ、20℃から80℃まで1時間あたり10℃の昇温速度で昇温させ、80℃で約3日間放置し、溶媒、副生するメタノール、水を除去し、生成物（透明なジアリルフタレート樹脂-無機透明均一複合体）を得た。フェニルトリメトキシシランの量はジアリルフタレートとの総和で0、5、15、30、45、70、85、95、100%と9種類行った。その結果を表1および2に示す。なお、水（すなわち、0.1N HCl水溶液）の添加量は、フェニルト

リメトキシシランと等モル、2倍モル、3倍モルとした。溶媒は、ジアリルオルソフタレートプレポリマーまたはジアリルイソフタレートプレポリマー（g）の5倍量（ml）を使用した。

表 1 (実施例 1)

DAPP/PhTMOS (重量比)	DAPP (g)	PhTMOS (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のポリマー含量 (%)
100/0	10	0	0	透明	100
"	"	"	0	"	"
"	"	"	0	"	"
95/5	9.5	0.5	0.05	"	98
"	"	"	0.09	"	"
"	"	"	0.14	"	"
85/15	8.5	1.5	0.14	"	95
"	"	"	0.27	"	"
"	"	"	0.41	"	"
70/30	7	3	0.27	"	88
"	"	"	0.55	"	"
"	"	"	0.82	"	"
55/45	5.5	4.5	0.41	"	80
"	"	"	0.82	"	"
"	"	"	1.23	"	"
30/70	3	7	0.64	"	59
"	"	"	1.27	"	"
"	"	"	1.91	"	"
15/85	1.5	8.5	0.77	"	37
"	"	"	1.54	"	"
"	"	"	2.32	"	"
5/95	0.5	9.5	0.86	"	15
"	"	"	1.73	"	"
"	"	"	2.59	"	"
0/100	0	10	0.91	"	0
"	"	"	1.82	"	"
"	"	"	2.72	"	"

DAPP: ジアリルオルソフタレートブレポリマー

PhTMOS: フェニルトリメトキシシラン

表 2 (実施例 2)

DAIP/PhTMOs (重量比)	DAIP (g)	PhTMOs (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のポリマー含量 (%)
100/0	10	0	0	透明	100
95/5	9.5	0.5	0.05	"	98
85/15	8.5	1.5	0.14	"	95
70/30	7	3	0.27	"	88
55/45	5.5	4.5	0.41	"	80
30/70	3	7	0.64	"	59
15/85	1.5	8.5	0.77	"	37
5/95	0.5	9.5	0.86	"	15
0/100	0	10	0.91	"	0

DAIP: ジアリルイソフタレートブレンポリマー

PhTMOs: フェニルトリメトキシシラン

実施例 3、4 および 5

ジアリルオルソフタレートプレポリマーに代えて、ジアリルオルソフタレートモノマー（商品名：ダイソーダップモノマー）（実施例 3）、ジアリルイソフタレートモノマー（商品名：ダイソーダップ 100 モノマー）（実施例 4）、ジアリルテレフタレートモノマー（商品名：ダイソーダプレンモノマー）（実施例 5）を使用し、モノマーに溶媒を加えなかった以外は、実施例 1 と同様の手順を繰り返した。その結果を表 3、4 および 5 に示す。

表 3 (実施例 3)

DAPM/PhTMOS (重量比)	DAPM (g)	PhTMOS (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のモノマー含量 (%)
100/0	10	0	0	透明	100
95/5	9.5	0.5	0.05	"	98
85/15	8.5	1.5	0.14	"	95
70/30	7	3	0.27	"	88
55/45	5.5	4.5	0.41	"	80
30/70	3	7	0.64	"	59
15/85	1.5	8.5	0.77	"	37
5/95	0.5	9.5	0.86	"	15
0/100	0	10	0.91	"	0

DAPM: ジアリルオルソフタレートモノマー

PhTMOS: フェニルトリメトキシシラン

表 4 (実施例 4)

DAIM/PhTMOS (重量比)	DAIM (g)	PhTMOS (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のモノマー含量 (%)
100/0	10	0	0	透明	100
95/5	9.5	0.5	0.05	"	98
85/15	8.5	1.5	0.14	"	95
70/30	7	3	0.27	"	88
55/45	5.5	4.5	0.41	"	80
30/70	3	7	0.64	"	59
15/85	1.5	8.5	0.77	"	37
5/95	0.5	9.5	0.86	"	15
0/100	0	10	0.91	"	0

DAIM: ジアリルイソフタレートモノマー

PhTMOS: フェニルトリメトキシシラン

表 5 (実施例 5)

DATM/PhTMS (重量比)	DATM (g)	PhTMS (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のモノマー含量 (%)
100/0	10	0	0	透明	100
95/5	9.5	0.5	0.05	"	98
85/15	8.5	1.5	0.14	"	95
70/30	7	3	0.27	"	88
55/45	5.5	4.5	0.41	"	80
30/70	3	7	0.64	"	59
15/85	1.5	8.5	0.77	"	37
5/95	0.5	9.5	0.86	"	15
0/100	0	10	0.91	"	0

DATM: ジアリルデレフタレートモノマー

PhTMS: フェニルトリメトキシシラン

実施例 6

ポリカーボネート（帝人化成製：パンライト L 1250）1.5 g をテトラヒドロフラン 15 mL、N,N-ジメチルホルムアミド 60 mL の混合溶媒に溶解した後、そこにフェニルトリメトキシシラン 1.5 g ついで 0.1 N HCl 水溶液 0.136 g を加え混合し、20℃で1時間攪拌した。その溶液を80℃～120℃に加熱し、溶媒、副生するメタノールと水を除去し、ポリカーボネート樹脂-無機透明均一複合体を得た。フェニルトリメトキシシランの量はポリカーボネートとの総和で20、50、80%の3種類で行った。溶媒は、ポリカーボネート（g）の50倍量（ml）を使用した。ただし、溶媒は、テトラヒドロフランとN,N-ジメチルホルムアミドの体積比1：4の混合物であった。その結果を表6に示す。

表 6 (実施例 6)

PC/PhTMOS (重量比)	PC (g)	PhTMOS (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のポリマー含量 (%)
20/80	1.5	6	0.545	透明	45
50/50	1.5	1.5	0.136	"	77
80/20	4	1	0.091	"	93

PC : ポリカーボネート

PhTMOS : フェニルトリメトキシシラン

実施例 7

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 1 g とポリカーボネート（帝人化成製：パンライト L 1 2 5 0）1 g をテトラヒドロフラン 1 0 mL、N, N-ジメチルホルムアミド 4 0 mL の混合溶媒に溶解した後、そこにフェニルトリメトキシシラン 2 g ついで 0. 1 N HCl 水溶液 0. 1 8 2 g を加え混合し、2 0℃で 1 時間攪拌した。その溶液を 8 0℃～1 2 0℃に加熱し、溶媒、副生するメタノールと水を除去し、ジアリルフタレート樹脂-ポリカーボネート樹脂-無機透明均一複合体を得た。フェニルトリメトキシシランの量はジアリルオルソフタレートプレポリマーとポリカーボネートとの総和で 5 0 % とし、ジアリルオルソフタレートプレポリマーとポリカーボネートの重量比が 1 / 2、1 / 1、2 / 1 で計 3 種類で行った。溶媒は、ジアリルオルソフタレートプレポリマーとポリカーボネートの合計量（g）の 2. 5 倍量（m l）を使用した。ただし、溶媒は、テトラヒドロフランと N, N-ジメチルホルムアミドの体積比 1 : 4 の混合物であった。その結果を表 7 に示す。

表 7 (実施例 7)

DAPP/PC/PhTMOS (重量比)	DAPP (g)	PC (g)	PhTMOS (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の外観	生成物中のポリマー含量 (%)
17/33/50	0.5	1	1.5	0.14	透明	77
25/25/50	1	1	2	0.18	"	77
33/17/50	2	1	3	0.27	"	77

DAPP : ジアリルオルソフタレートプレポリマー PhTMOS : フェニルトリメトキシシラン
PC : ポリカーボネート

実施例 8

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたメチルフェニルジメトキシシラン 5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.49 g を溶かしておいた溶液を混合し、20℃で1時間攪拌した。その溶液をオープンに入れ、室温から80℃まで1時間あたり10℃の昇温速度で昇温させ、80℃で約12時間放置し、溶媒および副生するメタノール、水を除去し、ジアリルフタレート樹脂-無機均一複合体を得た。表 8 に、複合体中の、ジアリルフタレートポリマー含量を示す。

比較例 1

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたテトラメトキシシラン 5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.59 g を溶かしておいた溶液を添加し、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた組成物は不透明であった。

比較例 2

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたメチルトリメトキシシラン 5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.66 g を溶かしておいた溶液を添加し、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた組成物は不透明であった。

比較例 3

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたイソブチルトリメトキシシラン 5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.50 g を溶かしておいた溶液を添加し、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた組成物は不透明であった。

比較例 4

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.36 g を溶かしておいた溶液を添加し、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた組成物は不透明であった。

比較例 5

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたフェニル基を有さないチタネート系カップリング剤（味の素社製、プレナクト 338X）5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.18 g を

溶かしておいた溶液を添加し、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた組成物は不透明であった。

比較例 6

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこに別途調製しておいたフェニル基を有さないアルミニウム系カップリング剤（味の素社製プレナクト AL-M）5 g に 0.1 N HCl 水溶液 0.18 g を溶かしておいた溶液を添加し、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた組成物は不透明であった。

表 8

	ポリマー／金属アルコキシド (重量比)	ポリマー (g)	金属アルコキシド (g)	0.1N HCl 水溶液 (g)	生成物の 外観	生成物中のポリ マー含量 (%)
実施例 8	50/50	5	5	0.49	透明	75
比較例 1	50/50 90/10	5 4.5	5 0.5	0.59 0.06	不透明 "	
比較例 2	50/50 90/10	5 4.5	5 0.5	0.66 0.07	" "	
比較例 3	50/50 90/10	5 4.5	5 0.5	0.5 0.05	" "	
比較例 4	50/50	5	5	0.36	"	
比較例 5	50/50	5	5	0.18	"	
比較例 6	50/50	5	5	0.18	"	

注：各例において、ポリマー (g) に対して 5 倍量 (ml) の溶媒を使用。

実施例 9

ジアリルオルソフタレートプレポリマー 5 g をアセトン 25 ml に溶かし、そこにジフェニルジクロロゲルマン (ゲレスト社製、製品コード GED 4500) 5 g および 0.1 N HCl 水溶液 1.0 g を混合し、20℃で1時間攪拌した。その溶液をオープンに入れ、室温から110℃まで1時間あたり10℃の昇温速度で昇温させ、110℃で約12時間放置し、溶媒および副生する塩酸、水を除去し、ジアリルフタレート樹脂-無機均一複合体を得た。ジフェニルジクロロゲルマンの量はジアリルフタレートとの総和に対して、10、30、50、80%と4種類行った。その結果を表9に示す。

表 9

DAPP/DDG (重量比)	DAPP (g)	DDG(g)	0.1N HCl 水溶液(g)	生成物の 外観	生成物中のポリ マー含量 (%)
90/10	9	1	0.2	透明	94
70/30	7	3	0.6	透明	81
50/50	5	5	1	透明	68
20/80	2	8	1.6	透明	48

DAPP : ジアリルオルソフタレートプレポリマー

DDG : ジフェニルジクロロゲルマン

発明の効果

本発明の有機無機複合透明均質体は、有機ポリマーと無機酸化物ポリマーとの混合物であるにも拘わらず、有機無機組成比を任意にかつ広範囲において、これまでに無かった透明性および均質性が達成されているという、極めて優れた効果を有する。さらに本発明の複合透明均質体は、未反応のジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーが存在しているため、重合処理を施すことにより、成形材料の原材料として利用でき、これにより無機成分が多量に入っているにもかかわらず透明であるという今までに無い新たな成形材料の用途に適用できる。

請 求 の 範 囲

1. (a) ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーおよびポリカーボネートからなる群から選択された少なくとも1種の芳香環含有有機化合物、および

(b) 金属原子に直接結合または二価の有機基を介して結合した芳香環を有する少なくとも1種の金属酸化物ポリマーからなる有機無機複合透明均質体。

2. 金属酸化物ポリマーに含まれる金属原子がケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウムおよびスズからなる群から選択されたものである請求項1記載の有機無機複合透明均質体。

3. 金属酸化物ポリマーが、金属原子、芳香環および加水分解性基を有する有機金属化合物から誘導されたものである請求項1または2記載の有機無機複合透明均質体。

4. 有機金属化合物が、式：



[式中、Xは、一般式 R^1O (R^1 は一価の有機基)で表されるアルコキシル基または、ハロゲン原子、

Arは、芳香環を有する基、

R^2 は一価の有機基、

Mは、金属原子、

mおよびnは1以上の数、

pは0以上の数(ただし、 $m+n+p$ は金属原子Mの価数である。)である。]

で示される金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物である請求項3記載の有機無機複合透明均質体。

5. 有機金属化合物がフェニルアルコキシシラン(式(I)におけるXがアルコキシル基、Arがフェニル基、Mがケイ素、 $m+n+p$ が4である。)である請求項3記載の有機無機複合透明均質体。

6. 有機金属化合物がフェニルトリメトキシシラン($Ph(OMe)_3Si$) (式中、Phはフェニル基、Meはメチル基である。)またはフェニルトリエトキシシラン($Ph(OEt)_3Si$) (式中、Phはフェニル基、Etはエチル基である。)である請求項3記載の有機無機複合透明均質体。

7. 有機金属化合物がフェニルクロロゲルマン(式(I)におけるXが塩

素、Arがフェニル基、Mがゲルマニウム、 $m+n+p$ が4である。)である請求項3記載の有機無機複合透明均質体。

8. 有機金属化合物がジフェニルジクロロゲルマン ($\text{Ph}_2\text{Cl}_2\text{Ge}$ (式中、Phはフェニル基である。)) である請求項3記載の有機無機複合透明均質体。

9. ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレート系ポリマーおよびポリカーボネートからなる群から選択された芳香環含有有機化合物の存在下で、金属原子、芳香環および加水分解性基を有する有機金属化合物を縮合し、有機金属化合物を金属酸化物ポリマーに転化することからなる請求項1記載の有機無機複合透明均質体の製法。

10. 金属酸化物ポリマーが有機金属化合物からゾルーゲル法により誘導される請求項9記載の製法。

11. 芳香環含有有機化合物100重量部の存在下で、有機金属化合物5～2000重量部を縮合して得られる請求項9記載の製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08L83/04, 85/00, 31/08, 69/00, C08K5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08L83/04, 85/00, 31/08, 69/00, C08K5/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-57119, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 1 March, 1994 (01. 03. 94), Claims ; page 2, Par. Nos. [0001], [0005] ; page 4, Par. Nos. [0016] to [0018] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 1 December, 1998 (01. 12. 98)

 Date of mailing of the international search report
 8 December, 1998 (08. 12. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L83/04, 85/00, 31/08, 69/00; C08K5/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L83/04, 85/00, 31/08, 69/00, C08K5/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-57119, A (三菱化成株式会社) 1. 3月. 1994 (01. 03. 94), 特許請求の範囲, 第2 頁【0001】, 【0005】, 第4頁【0016】-【001 8】 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 12. 98

国際調査報告の発送日

08.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4 J

7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3459